

10/235098

JC20 Rec'd PCT 12 NOV 2005

DOCKET NO.: 279587US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Catherine GOULAS

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR04/01132

INTERNATIONAL FILING DATE: May 7, 2004

FOR: SILICO-SODO-CALCIC GLASS COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF SUBSTRATES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
France	03 05588	07 May 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR04/01132. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

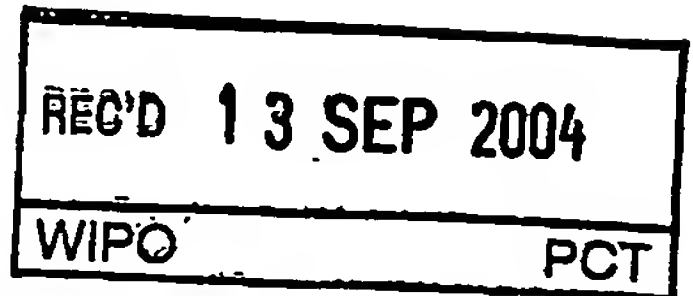


Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 AOUT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**INPI**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint-André  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

ACCUSE DE RECEPTION  
MERCI DE TAMPONNER ET NOUS  
RETOURNER IMMEDIATEMENT

ACKNOWLEDGEMENT OF RECEIPT  
PLEASE STAMP AND RETURN  
IMMEDIATELY

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 011 / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>07 MAI 2003</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>03 05588</b>  <b>07 MAI 2003</b>		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CHOSSON Patricia  SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PaC2 2003033FR					
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie <b>0305588</b>			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale		N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>		N°	
Demande de brevet initiale		N°		Date	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)					
COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE, NOTAMMENT POUR LA REALISATION DE SUBSTRATS.					
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE			
Prénoms					
Forme juridique					
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Domicile ou siège	Rue	18 Avenue d'Alsace			
	Code postal et ville	92400 COURBEVOIE			
	Pays	FRANCE			
Nationalité		FRANCAISE			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)					
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE		Réservé à l'INPI <b>07 MAI 2003</b>	
LIEU		<b>INPI PARIS F</b>	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		<b>03 05588</b>	
DB 540 VI / 210502			
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		CHOSSON	
Prénom		Patricia	
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/S.006	
Adresse	Rue	39, quai Lucien Lefranc	
	Code postal et ville	93300 AUBERVILLIERS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		33 1 48 39 59 51	
N° de télécopie (facultatif)		33 1 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR(S)</b>			
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques			
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/>	
Paie ment échelon né de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
Patricia CHOSSON Pouvoir N°422-5/S.006			



**COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE,  
NOTAMMENT POUR LA REALISATION DE SUBSTRATS.**

5           La présente invention se rapporte à des compositions de verre aptes à être transformées en ruban de verre, notamment par le procédé « Float », dans lequel peuvent être découpées des plaques résistant à la chaleur. Ces plaques peuvent être utilisées notamment pour la réalisation de substrats entrant dans la fabrication d'écrans émissifs tels que des écrans plasmas, des écrans électroluminescents et des écrans à cathode froide  
10 (Field Emission Display - FED), ou de vitrages anti-feu.

          Le verre employé pour réaliser de tels substrats est un verre appartenant à la famille des verres silico-sodo-calciques, couramment utilisés pour former des vitrages destinés aux bâtiments ou aux véhicules automobiles. Si ce type de verre est satisfaisant en ce qui concerne la résistance chimique, la planéité et les défauts qu'il contient, en revanche  
15 le niveau de performances en matière d'aptitude au jaunissement s'avère insuffisant pour l'application visée.

          Lors de la fabrication d'écrans émissifs, le substrat est soumis à plusieurs traitements qui ont pour but de stabiliser ses dimensions et de fixer une série de couches de différents composés, tels que des émaux, déposées sur sa surface. Pour fixer ces couches  
20 d'épaisseurs variables, le substrat est traité thermiquement en général à une température supérieure à 550°C. A cet égard, il est important de faire en sorte que le coefficient de dilatation du verre utilisé soit du même ordre de grandeur que celui des composés déposés à sa surface de manière à éviter l'apparition de craquelures. Si le verre silico-sodo-calcique a généralement un coefficient de dilation qui convient, en revanche sa tenue en température  
25 est insuffisante et il est nécessaire de le placer sur une dalle rectifiée pour éviter toute déformation lors des traitements thermiques.

          Par ailleurs, il a été observé que les substrats en verre silico-sodo-calcique portant des couches à base d'argent traitées thermiquement ont tendance à développer une coloration jaune. On attribue ce phénomène de jaunissement à la migration des ions  $Ag^+$   
30 dans le verre, lesquels ions sont ensuite réduits sous la forme de particules colloïdales  $Ag^0$  qui absorbent la lumière dans l'intervalle à longueur d'onde de 390 à 420 nanomètres. Le jaunissement du verre contribue à dégrader la qualité de l'image.

          Les verres utilisés pour la fabrication de vitrages anti-feu appartiennent à la catégorie des verres borosilicates. Ces verres, qui présentent une bonne résistance à la

chaleur et aux chocs thermiques, se caractérisent par un coefficient de dilatation relativement faible. Il en résulte que la résistance mécanique de ce type de verre ne peut pas être améliorée de manière importante par trempe thermique car il n'est pas permis d'avoir le développement de fortes contraintes dans le verre.

5 Des compositions de verre permettant d'obtenir des plaques ou des substrats à déformation quasiment nulle lors de traitements thermiques de l'ordre de 550 à 600°C et aptes à subir une trempe thermique sont décrites dans WO-A-96/11887. Il s'agit de compositions de verre ayant les propriétés recherchées pour des écrans plasmas qui utilisent peu ou pas d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 à 18 %), un taux élevé de zircone  $\text{ZrO}_2$  (6,5 à 20  
10 %) et une teneur en  $\text{SiO}_2$  n'excédant pas 63 %.

Dans FR-A-2 578 550 sont également décrites des compositions permettant de fournir des substrats stables thermiquement qui associent de l'alumine (0 à 5 %) et de la zircone (5 à 10 %).

15 Cependant, que ce soit avec l'une ou l'autre des compositions, le phénomène de jaunissement du verre persiste. Il y a donc un besoin de disposer de compositions de verre améliorées qui permettent d'obtenir des verres ayant un degré de jaunissement le plus faible possible.

La présente invention a pour but de proposer une composition de verre permettant de fabriquer une plaque ou un substrat présentant une résistance au jaunissement  
20 améliorée, et qui conserve les propriétés précédemment évoquées, en particulier un coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  au moins équivalent aux verres silico-sodo-calciques connus.

L'invention a pour objet une composition de verre destinée à la fabrication de substrats ou de plaques thermiquement stables qui comprend les constituants ci-après, dans  
25 les proportions pondérales suivantes :

	$\text{SiO}_2$	67 - 75 %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5 - 1 %
	$\text{ZrO}_2$	2 - 7 %
	$\text{Na}_2\text{O}$	2 - 9 %
30	$\text{K}_2\text{O}$	4 - 11 %
	$\text{MgO}$	0 - 5 %
	$\text{CaO}$	5 - 10 %
	$\text{SrO}$	5 - 12 %
	$\text{BaO}$	0 - 3 %

$B_2O_3$  0 - 3 %

$Li_2O$  0 - 2 %

avec les relations

$Na_2O + K_2O > 10 \%$

5  $MgO + CaO + SrO + BaO > 12 \%$

et ladite composition présentant un coefficient de dilatation thermique compris entre  $80$  et  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , notamment inférieur à  $85 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , et de préférence compris entre  $81$  et  $84 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ .

10 Les substrats ou les plaques obtenues à partir des compositions conformes à l'invention, sont aptes à subir les traitements thermiques nécessaires à leur application, par exemple en tant qu'écran plasma, et présentent un degré de jaunissement plus faible par rapport aux verres silico-sodo-calciques. L'amélioration du vieillissement du verre consistant à limiter l'apparition de la coloration jaune n'est cependant pas obtenue au détriment des autres propriétés du verre.

15 La réduction du jaunissement repose sur le choix d'une teneur élevée en  $SiO_2$  (égale ou supérieure à 67 %), très faible en  $Al_2O_3$  (0,5 à 1 %) et faible en  $ZrO_2$  (2 à 7 %). Grâce à la combinaison des constituants telle qu'elle résulte de la définition de l'invention, on peut obtenir des verres dont le coefficient de dilatation thermique reste du même ordre de grandeur que celui d'un verre silico-sodo-calcique traditionnel, à savoir qu'il est  
20 compris entre  $80$  et  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , notamment inférieur à  $85 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , et de préférence compris entre  $81$  et  $84 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  mesuré à une température comprise entre  $20$  et  $300^{\circ}C$ .

La combinaison des constituants précités permet également d'obtenir des verres présentant une température inférieure de recuisson (« strain point ») supérieure à  $570^{\circ}C$ , de préférence  $580^{\circ}C$ , température qui est supérieure d'au moins  $70^{\circ}C$  environ à celle d'un  
25 verre silico-sodo-calcique traditionnel. Il est connu que le verre n'a plus aucun comportement visqueux au-dessous du strain point correspondant à la température à laquelle le verre a une viscosité de l'ordre de  $10^{14,5}$  poises. De fait, le strain point est un point de repère intéressant pour évaluer la tenue en température d'un verre. Le strain point des verres selon l'invention est comparable à celui que l'on obtient pour d'autres verres  
30 connus pour réaliser des écrans (voir WO 96/11 887 et FR 2 758 550).

Les verres selon l'invention présentent en général une densité à  $25^{\circ}C$  inférieure à 3, de préférence de l'ordre de 2,7, comparable à celle des verres existants utilisés pour la fabrication d'écrans.

Les verres selon l'invention sont bien adaptés aux techniques de fusion associées au procédé « Float » qui opère par flottage du verre sur un bain de métal fondu, notamment d'étain. Ils n'entraînent qu'une très faible corrosion des réfractaires, du type AZS (alumino-zircone-silice), habituellement employés dans ce type de four.

5 Les verres selon l'invention peuvent être facilement fondus et transformés en ruban de verre à des températures du même ordre que celles retenues pour la fabrication d'un verre silico-sodo-calcique classique.

Ainsi, ils présentent généralement une température de liquidus  $T_{liq}$  correspondant à la température de fusion des matières premières vitrifiables d'au plus  $1180^{\circ}\text{C}$ ,  
 10 notamment comprise entre  $1130$  et  $1170^{\circ}\text{C}$ . Ces verres présentent aussi pour une viscosité  $\eta$ , en poises, telle que  $\log \eta = 3,5$ , une température au moins égale à  $1160^{\circ}\text{C}$ , notamment comprise entre  $1160$  et  $1200^{\circ}\text{C}$ . Cette température correspond pour l'homme du métier à la viscosité idéale pour opérer le formage du verre.

Les compositions selon l'invention présentent un « palier de travail », défini par la  
 15 différence de température  $T_{\log \eta = 3,5} - T_{liq}$  (correspondant à la zone de température permettant d'effectuer la fusion et le formage du verre), d'au moins  $10$  à  $30^{\circ}\text{C}$ . Ce palier, bien qu'étroit, est suffisant pour assurer le formage dans de bonnes conditions sans risque majeur au niveau notamment du fonctionnement du four.

20 Le rôle des constituants entrant dans la composition de verre selon l'invention est défini ci-après.

$\text{SiO}_2$  joue un rôle essentiel. Sa teneur est nécessairement égale ou supérieure à  $67\%$ , sans toutefois excéder  $75\%$  ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure prématurée des réfractaires du four. Au-dessous de  $67\%$  en poids de silice, les performances du verre,  
 25 notamment en terme de jaunissement, se trouvent réduites. Les verres qui sont le mieux adaptés aux conditions de flottage sur un bain de métal fondu et présentent les meilleures propriétés, comprennent entre  $67$  et  $71\%$  de  $\text{SiO}_2$ .

L'alumine joue un rôle de stabilisant. Elle contribue à augmenter la résistance chimique du verre et le strain point.

30  $\text{ZrO}_2$  joue également un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation du strain point. Le pourcentage de  $\text{ZrO}_2$  n'excède généralement pas  $7\%$  afin de ne pas pénaliser la fusion. Si cet oxyde est difficile à fondre, il présente l'avantage de n'augmenter que modérément la viscosité des verres selon l'invention aux températures élevées, contrairement aux autres



oxydes comme la silice ou l'alumine. L'utilisation de  $ZrO_2$  permet d'éviter d'introduire dans ces verres des oxydes tels que  $B_2O_3$  ou d'augmenter la quantité d'oxydes alcalins, l'un des effets de ces oxydes étant de réduire la viscosité du verre.

L'alumine et la zircone jouent des rôles assez similaires : la somme des teneurs en  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$  est de préférence inférieure à 6 %.

Les oxydes  $Na_2O$  et  $K_2O$  permettent de maintenir la température de fusion des verres et la viscosité aux températures élevées dans les limites indiquées précédemment. Pour ce faire, la somme de ces oxydes demeure égale ou supérieure à 10 %, de préférence comprise entre 10 et 15 %. Comparativement à un verre silico-sodo-calcique traditionnel, la présence de  $Na_2O$  et  $K_2O$  permet d'augmenter considérablement leur résistance chimique, notamment leur résistance hydrolytique, ainsi que leur résistivité. Lorsqu'on souhaite augmenter la teneur globale en  $Na_2O$  et  $K_2O$ , il est préférable que ce soit la teneur en  $K_2O$  qui augmente car cela permet de fluidifier le verre sans trop abaisser le strain point. De manière avantageuse, le rapport pondéral de la teneur en  $Na_2O$  à la teneur en  $K_2O$  est inférieur ou égal à 0,7.

Les oxydes alcalino-terreux ont pour effet globalement d'élever le strain point : en règle générale leur teneur totale, notamment en  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ , et  $BaO$ , est supérieure à 12 %, de préférence supérieure ou égale à 15 %.

Au-delà de 15 % environ, l'aptitude des verres à dévitrifier s'accroît et peut devenir incompatible avec les conditions de fabrication du verre par flottage sur bain métallique fondu. Ce sont pour l'essentiel  $CaO$  et  $MgO$  qui permettent d'accroître la valeur du strain point.

Afin de maintenir la dévitrification des verres dans des limites acceptables, la teneur pondérale en  $CaO$  et  $MgO$  n'excède pas 5 % et 10 %, respectivement.

$BaO$  et  $SrO$  permettent d'augmenter la résistance chimique du verre et  $BaO$  a également pour effet de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité aux températures élevées.

L'oxyde de bore,  $B_2O_3$ , est optionnel. Cet oxyde formateur de réseau peut être ajouté ou se substituer à  $SiO_2$ . Il diminue la température de fusion du mélange vitrifiable ainsi que la viscosité du verre aux températures élevées. Il diminue aussi l'aptitude du verre à dévitrifier, en particulier en évitant l'élévation de la température en liquidus.

L'oxyde de lithium,  $Li_2O$ , est également optionnel. Il peut être introduit dans le verre en une quantité n'excédant pas 2 %, et a notamment pour effet d'abaisser la température de fusion.

D'une façon globale, la fusion des verres selon l'invention reste dans des limites de températures acceptables sous réserve que la somme des teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  demeure égale ou inférieure à 83 %, de préférence 80 %. Par limites acceptables, on entend ici que la température du verre correspondant à une viscosité  $\eta$ , telle que  $\log \eta = 2$ , ne  
 5 dépasse pas environ 1560°C et de préférence 1550°C.

Les compositions de verre préférées selon l'invention comprennent les constituants ci-après dans les proportions suivantes :

	$\text{SiO}_2$	67 - 75 %
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5 - 1 %
10	$\text{ZrO}_2$	2 - 5 %
	$\text{Na}_2\text{O}$	2 - 4 %
	$\text{K}_2\text{O}$	7 - 11 %
	$\text{MgO}$	0 - 2 %
	$\text{CaO}$	6 - 10 %
15	$\text{SrO}$	6 - 12 %
	$\text{BaO}$	0 - 2 %
	$\text{B}_2\text{O}_3$	0 - 3 %
	$\text{Li}_2\text{O}$	0 - 2 %

Les compositions de verre selon l'invention peuvent être utilisées pour la  
 20 fabrication de plaques résistant à la chaleur, pour former notamment des substrats pour écrans de type plasma, électroluminescent ou à cathode froide. Ces substrats peuvent être obtenus par découpe de feuilles de verre à partir d'un ruban de verre continu obtenu par flottage du verre sur bain de métal fondu. Ils peuvent présenter une épaisseur de verre variant de 0,5 mm à 10 mm.

25 Ces plaques peuvent aussi être utilisées pour la fabrication de vitrages anti-feu, notamment également obtenus par découpe d'un ruban de verre flotté.

Les avantages présentés par les compositions selon l'invention seront mieux appréciés au travers des exemples de réalisation rassemblés dans le tableau 1 en annexe.

Les exemples 1 à 4 décrivent des compositions de verre conformes à l'invention.  
 30 Le verre de l'exemple 5 correspond à une composition de verre silico-sodo-calcique classique utilisée pour fabriquer un ruban de verre selon le procédé Float. Le verre de l'exemple 6 est un verre vendu sous la dénomination PD200 par ASAHI adapté à la réalisation d'écrans émissifs.

Dans ce tableau sont regroupées pour chaque exemple les teneurs pondérales et les valeurs des propriétés des verres obtenus : température inférieure de recuisson (strain point), coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$ ,  $b^*$ ,  $T_{\text{liq}} - T_{\log \eta} = 3,5$ ,  $T_{\log \eta} = 2$  et densité.

5 La valeur de  $b^*$  est représentative du degré de jaunissement du verre. Elle est mesurée de la manière suivante :

Une couche d'argent métallique est déposée à la surface du verre selon la méthode dite « sputtering ». Le verre est ensuite chauffé à  $580^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , maintenu à cette température pendant 30 min puis refroidi à la température ambiante à la vitesse de  $5^\circ/\text{min}$ . Le verre est immergé dans une solution de  $\text{HNO}_3$  pour éliminer la couche d'argent.

10 La mesure de la coordonnée chromatique  $b^*$  est réalisée sous illuminant D65 en prenant l'observateur de référence colorimétrique décrit par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.) 1931.

Les autres propriétés ont été mesurées selon des méthodes bien connues de l'homme du métier.

15 Comme le montrent les exemples 1 à 4, le degré de jaunissement après traitement thermique des verres selon l'invention est nettement plus faible que celui du verre silico-sodo-calcique de l'exemple 5 ou du verre pour écran de l'exemple 6.

On note que le coefficient  $\alpha$  conserve une valeur satisfaisante, supérieure à  $80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , comparable aux verres de référence précités.

20 Le strain point des verres selon l'invention est bien plus élevé que celui du verre silico-sodo-calcique et amélioré par rapport au verre pour écran.

Par ailleurs, la fabrication des verres selon l'invention dans les conditions du procédé Float s'effectue sans problème, que ce soit au niveau de la fusion dans le four ou du flottage sur le bain de métal fondu, étant donné que l'écart entre la température  $T_{\log \eta} = 3,5$  et la température de liquidus  $T_{\text{liq}}$  reste positive.

25

8  
Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
SiO <sub>2</sub>	67,5	67,5	67,5	67,5	71,4	58,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,60	6,75
ZrO <sub>2</sub>	2	2	2	2	0	2,85
Na <sub>2</sub> O	2,0	4,0	3,0	3,0	14,0	4,1
K <sub>2</sub> O	10,0	8,0	10,0	10,0	0	6,4
MgO	0	0	0	0	4	2,0
CaO	9	9	8	10	9,6	4,95
SrO	9	9	9	7	0	7,05
BaO	0	0	0	0	0	8
Strain point (°C)	592	584	586	586	505	581
$\alpha$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	81,32	82,72	83,92	83,60	89,00	83,00
b*	$\leq 2$	$\leq 2$	$\leq 2$	$\leq 2$	8,2	6,4
T <sub>liq</sub> - T <sub>log <math>\eta</math> = 3,5</sub> (°C)	$\geq 10$	$\geq 10$	$\geq 10$	$\geq 10$	65	155
T <sub>log <math>\eta</math> = 2</sub> (°C)	1559	1527	1558	1543	1450	1545
Densité	2,71	2,71	2,71	2,70	2,52	2,76



# REVENDICATIONS

1. Composition de verre destinée à la fabrication de substrats ou de plaques thermiquement stables, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :
  - SiO<sub>2</sub> 67 - 75 %
  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 - 1 %
  - ZrO<sub>2</sub> 2 - 7 %
  - Na<sub>2</sub>O 2 - 9 %
  - K<sub>2</sub>O 4 - 11 %
  - MgO 0 - 5 %
  - CaO 5 - 10 %
  - SrO 5 - 12 %
  - BaO 0 - 3 %
  - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 3 %
  - Li<sub>2</sub>O 0 - 2 %avec les relations
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 10 \%$$
$$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} > 12 \%$$
et ladite composition présentant un coefficient de dilatation thermique compris entre 80 et 90 x 10<sup>-7</sup>/°C, notamment inférieur à 85 x 10<sup>-7</sup>/°C, et de préférence compris entre 81 et 84 x 10<sup>-7</sup>/°C.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la somme des teneurs en MgO, CaO, SrO et BaO est supérieure ou égale à 15 %.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la somme des teneurs en Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O est comprise entre 10 et 15 %.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la teneur en Na<sub>2</sub>O à la teneur en K<sub>2</sub>O est inférieur ou égal à 0,7.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en SiO<sub>2</sub> est inférieure à 71 %.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la somme des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> est inférieure ou égale à 6 %.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

	SiO <sub>2</sub>	67 - 75 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 1 %
5	ZrO <sub>2</sub>	2 - 5 %
	Na <sub>2</sub> O	2 - 4 %
	K <sub>2</sub> O	7 - 11 %
	MgO	0 - 2 %
	CaO	6 - 10 %
10	SrO	6 - 12 %
	BaO	0 - 2 %
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 3 %
	Li <sub>2</sub> O	0 - 2 %.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente un strain point supérieur à 570°C, de préférence supérieure à 580°C.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente une température de liquidus  $T_{liq}$  d'au plus 1180°C, de préférence comprise entre 1130 et 1170°C.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité correspondant à  $\log \eta = 3,5$  à une température au moins égale à 1160°C, de préférence comprise entre 1160 et 1200°C.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité correspondant à  $\log \eta = 2$  à une température ne dépassant pas 1560°C, de préférence 1550°C.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle présente une densité à 25°C inférieure à 3, de préférence de l'ordre de 2,7.

13. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 12 pour la fabrication de substrat pour écran émissif de type plasma, écran luminescent ou écran à cathode froide, notamment à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

14. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 12 pour la fabrication de vitrage anti-feu, notamment réalisé à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

PCT/FR2004/001132

